

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-292066**

(43)Date of publication of application : **04.11.1998**

(51)Int.Cl.

C08L 9/00

C08K 9/04

(21)Application number : **09-103088**

(71)Applicant : **BRIDGESTONE CORP**

(22)Date of filing : **21.04.1997**

(72)Inventor : **TERATANI HIROYUKI**

(54) RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition which undergoes little the separation of the compounded high-hardness material and gives a tire exhibiting stable braking performance on ice and excellent durability when used as e.g. tire tread rubber and to provide a pneumatic tire made therefrom.

SOLUTION: This composition contains 3-30 pts.wt. composite material prepared by previously allowing the surface of a porous material made of a material having a JIS-C hardness of 75 or above and having a means particle diameter of 5-3,000 μm to absorb a diene rubber or a diene rubber composition per 100 pts.wt. total diene rubber component (including also the diene rubber absorbed by the composite material or the diene rubber in the diene rubber compounded rubber composition). The objective tire is prepared by using the rubber composition as a tread rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

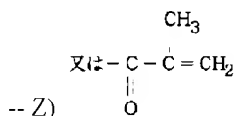
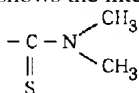
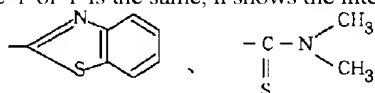
[Claim 1] The rubber constituent which a JIS-C form degree of hardness consists of 75 or more materials, and 3-30 weight section combination of the complex to which the adsorption component which includes a diene system quantity molecular weight object in the porosity body surface whose pitch diameter is 5-3000 micrometers beforehand was made to stick is carried out to all the diene system rubber component (diene system rubber in aforementioned adsorption component is also included) 100 weight sections, and is characterized by the bird clapper.

[Claim 2] The rubber constituent according to claim 1 whose BET nitrogen adsorption-process specific surface area the average aperture of the front face of the aforementioned porosity object is 40-1000Å, and is 10-800m²/g.

[Claim 3] The rubber constituent according to claim 1 or 2 whose adsorption component of the aforementioned complex is at least one sort in diene system rubber, rubber constituent [of diene system rubber combination], resorcinol formalin latex, syn-1, and 2-polybutadiene resin, and its carbon combination constituent.

[Claim 4] The rubber constituent according to claim 1 or 2 with which the aforementioned porosity object has a silicon bound water acid radical (Si-OH) and/or an aluminum bound water acid radical (aluminum-OH) on a front face.

[Claim 5] the inside of the aforementioned adsorption component -- a general formula and Y₃-Si-C_nH_{2n}A (the basis chosen from the group which it may differ among a formula by the alkyl group, alkoxy group, or chlorine atom of carbon numbers 1-4 even if three Y of Y is the same, n shows the integer of 1-6 to, and A becomes from three -SmC_nH_{2n}Si-Y and -SmZ basis -- it is -- here



It is a basis, and m shows the integer of 1-6 and Y and n are as above-mentioned. It is a rubber constituent given in any 1 term among the claims 1-4 with which the coupling agent expressed is blended.

[Claim 6] It is a rubber constituent given in any 1 term among the claims 1-5 by which carbon black and/or the vulcanization accelerator are blended into the aforementioned adsorption component.

[Claim 7] It is a rubber constituent given in any 1 term among the claims 1-6 which have foaming nature.

[Claim 8] The pneumatic tire characterized by using the rubber constituent given in any 1 term as tread rubber among claims 1-6.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention -- a rubber constituent and a pneumatic tire -- being related -- detailed Since Hikami coefficient of friction is high after vulcanization and a passenger car, a truck, a bus, etc. are small to it, it can be suitably used as tread rubber of the tire to all the cars of until large-sized, and also it is related with the pneumatic tire which used the rubber constituent and it which can be used suitable also for the rubber goods asked for the skid function in cold districts, such as a sole, a rubber mat, and Caterpillar, as tread rubber.

[0002]

[Description of the Prior Art] The so-called need of the all season tire which can be used like a summer is increasing without carrying out tire exchange also in winter in recent years. This kind of tire has the same dry grip nature as a summer, wet grip nature, driving stability, endurance, and low mpg nature also in winter, and has sufficient drive nature and braking nature also in Hikami or a place on the snow further.

[0003] The method using the softener to which it is required for that the conventional tread rubber used for such a tire should make low the degree of hardness in the low temperature of the tread rubber for summers, and it can keep the elastic modulus in low temperature suitable, using the low polymer of a glass transition point is learned.

[0004] however -- although there is a problem that the braking nature or controllability in a humid road surface or a dryness road surface are not enough and the latter method is also indicated by JP,55-135149,A, JP,58-199203,A, JP,60-137945,A, etc. in the snow-and-ice temperature field by the former method for the hysteresis characteristic of this polymer, even if the performance of there there is demonstrated Also in which method, troubles, like the bad influence which it has on the abrasion resistance at the time of running a general way or endurance is large are pointed out considering improvement of a snow-and-ice top performance.

[0005] moreover, which technology was used -- also by the case, surely, although the good performance was shown in the so-called snow-and-ice performance in dry cleaning-on ice [in / a low-temperature field / comparatively] -5 degrees C or less, sufficient coefficient of friction cannot be obtained in the damp or wet condition near 0 degree C, and the Hikami performance in the so-called sentiment-on ice, but it was hard to say that drive nature, braking nature, and driving stability are fully improved

[0006] On the other hand, the technology of adding the device for the improvement in frictional force to tread rubber itself is adopted in recent years. As the 1st method, tread rubber is made to foam by the suitable method, and there is a method of making a closed cell generate (JP,63-89547,A). Generally, the layer called false liquid layer on the surface of ice exists. And if a body is pushed and is slid on ice, in order that a part of false liquid layer may change to the water screen, this water screen will play the role of lubricant and will discover low coefficient of friction.

[0007] Since the front face of the tread rubber which is made to generate a closed cell and is obtained is being worn by many foams, it passes and removes the water screen generated within the contact surface with ****, and discovers the Hikami quantity friction-ization by the manifestation of last (scraper) effect except for a false liquid layer with micro movement of the pore section. Generally, although the tire for snow-and-ice tops is preparing much SAIPU and the device which increases the edge of a block is made, it is an edge portion by SAIPU of a block, and the place made into the essence is in last function except for the false liquid layer on an ice front face, and calls this effect "macroscopic edge effect." On the other hand, by closed-cell rubber, micro irregularity is made and the essence of the function by the heights is in "a micro edge effect."

[0008] This technique is taken in by the actual tire tread and marketed as a studless tire. Moreover, various kinds of foreign matters (sand, a natural product like Japanese fir, etc.) are mixed in tread rubber, and the method of generating pore is also examined by when these foreign matters fall out at the time of a tire run. This method is the same as that of foaming as a mechanism of a raise in Hikami friction. however, it is scratching and breaking the direct ice solid-state itself whose effect's of last the false liquid layer of **** is removed and is in the conventional spike tire of a certain thing by these 1st methods, and, unlike the technique of obtaining high friction-ization, is not fully satisfactory efficiently That is, although an ice front face is scratched by the heights of the surface irregularity after the foreign matter with which tread rubber was foamed or mixed ****s and the pumping water of the surface moisture is carried out in a crevice, in low-temperature-ization (in the case of usual -3 degrees C or less) into which ice becomes harder and an icy front face cannot melt easily, a pumping water function is seldom needed, and is scratched, and can also seldom expect an effect.

[0009] As the 2nd method, various kinds of high degree-of-hardness material is mixed into tread rubber, and there is a thing to the front face in this high degree-of-hardness material which was going to scratch and was going to realize the Hikami quantity

wear-ization of tread rubber using the effect (JP,46-31732,B, JP,51-147803,A, JP,56-52057,B, JP,6-102737,A). This method is the Hikami quantity friction-ized method of the tread rubber by the mechanism from which the 1st method of the above differed clearly. Actually, the more it mixes such high degree-of-hardness material so much in many cases, the more tread rubber tends to be formed into the Hikami quantity friction.

[0010] however, the fault of the 2nd method of scratching to the matrix rubber of a tread and mixing a high high degree-of-hardness material of an effect has the small Hikami performance improvement effect near [watery] 0 degree C, and since high degree-of-hardness material exists as a foreign matter which does not have compatibility in rubber, it is that the fall which are abrasion resistance and a destructive property is remarkable

[0011] Such the present condition. Although examination from a viewpoint of coexistence with wear-resistant ability was performed by it being based, and especially an artificer getting the complex particle which blended sulfur, a vulcanization accelerator, carbon black, and the scorch retarder with syn-1 and 2-polybutadiene resin for the purpose of the improvement in a performance on the snow-and-ice road surface in a damp or wet condition, and mixing in foaming tread rubber, from the demand level of a general market, it cannot say that it is still enough, but the further improvement is called for. Moreover, since actual **** temperature changes variously from the daytime to night, a tire tread to which the Hikami performance stabilized more in the latus temperature region is shown, and abrasion resistance and a destructive property are not reduced remarkably, either is desired.

[0012] furthermore, although the conventional foamed rubber passes the water screen generated between the ice road surfaces within the tire road surface which went as the dewatering / drainage effect and it has the function which raises Hikami coefficient of friction by last thing, there is a limitation in removing a lot of water screen in a sentiment-on ice state, and an improvement of Hikami coefficient of friction in a sentiment-on ice state is difficult for the present condition On the other hand, although an improvement effect was to a sentiment-on ice state to some extent by the method of blending a specific particle size and the particle of a degree of hardness as a micro spike in order [which is another Hikami performance improvement means] it scratches and it gives an effect, it scratched, and little an effect and the synergistic effect of a drainage effect were, and did not say that Hikami performance level is still enough.

[0013] As a reason nil why the synergistic effect is small, it is mentioned to the hardness of a particle, and an adhesive property by the 2nd method that there is a relation of an inverse proportion. since [namely,] an adhesive property with a rubber matrix falls so that it is the stiff quality of the material although it scratches and an effect is so large that it is a stiff grain in a Prior art -- the grounding front face of a tire tread -- setting -- a particle -- ****ing -- being easy -- the effective number of spikes decreases, it scratches, and an effect does not last long, and the problem of causing the fall which are abrasion resistance and crack-proof nature also remains Furthermore, when it adds to a foaming agent compound, it foams to the above stiff particles by the particle interface, and they make adhesive strength with a matrix decline.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the purpose of this invention is to offer the pneumatic tire using the rubber constituent and it which both give the outstanding endurance for which the stable Hikami braking performance is demonstrated, when the blended high degree-of-hardness material cannot **** easily and it is used as tread rubber of a tire etc.

[0015]

[Means for Solving the Problem] The rubber constituent of this invention is as follows, respectively because of the above-mentioned purpose achievement.

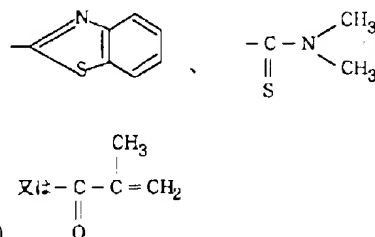
(1) It is the rubber constituent which a JIS-C form degree of hardness consists of 75 or more materials, and 3-30 weight section combination of the complex to which the adsorption component which includes a diene system quantity molecular weight object in the porosity body surface whose pitch diameter is 5-3000 micrometers beforehand was made to stick is carried out to all the diene system rubber component (diene system rubber in aforementioned adsorption component is also included) 100 weight sections, and is characterized by the bird clapper.

[0016] (2) In the aforementioned rubber constituent, it is the rubber constituent whose BET nitrogen adsorption-process specific surface area the average aperture of the front face of the aforementioned porosity object is 40-1000Å, and is 10-800m²/g.

[0017] (3) The adsorption component of the aforementioned complex is the rubber constituent which is at least one sort in diene system rubber, rubber constituent [of diene system rubber combination], resorcinol formalin latex, syn-1, and 2-polybutadiene resin, and its carbon combination constituent

[0018] (4) In the aforementioned rubber constituent, the aforementioned porosity object is the rubber constituent which has a silicon bound water acid radical (Si-OH) and/or an aluminum bound water acid radical (aluminum-OH) on a front face.

[0019] (5) the aforementioned rubber constituent -- setting -- the inside of the aforementioned adsorption component -- a general formula and Y₃-Si-C_nH_{2n}A (the basis chosen from the group which it may differ among a formula by the alkyl group, alkoxy group, or chlorine atom of carbon numbers 1-4 even if three Y of Y is the same, n shows the integer of 1-6 to, and A becomes



from three -SmCnH₂nSi-Y and -SmZ basis -- it is -- here -- Z.)

It is a basis, and m shows the integer of 1-6 and Y and n are as above-mentioned. It is the rubber constituent with which the coupling agent expressed is blended.

[0020] (6) In the aforementioned rubber constituent, it is the rubber constituent with which carbon black and/or the vulcanization accelerator are blended into the aforementioned adsorption component.

[0021] (7) In the aforementioned rubber constituent, it is the rubber constituent which has foaming nature.

[0022] (8) It is the pneumatic tire characterized by using the aforementioned rubber constituent as tread rubber.

[0023]

[Embodiments of the Invention] this invention is explained in detail below. as a rubber component used in this invention, what is usually used as tread rubber can be used, for example, it is independent about natural rubber (NR) (polyisoprene-rubber IR) styrene-butadiene copolymer rubber (SBR), butadiene rubber (BR), isobutylene isoprene rubber (IIR), etc. -- it is -- it can be blended and used

[0024] moreover, in this invention, although it specifies that the degree of hardness measured with the JIS-K6301-C type hardness meter of the material before trituration of the porosity object used is a high degree of hardness of 75 degrees or more, less than 75 degrees is enough -- it is because it scratches and an effect is not acquired It is 95 or more most preferably 90 or more.

[0025] Moreover, although it specifies that the pitch diameter of this porosity object is 5-3000 micrometers, this is because [that less than 5 micrometers is enough] it scratches and an effect is not acquired, when it exceeds 3000 micrometers on the other hand, the force which a porosity object receives from a road surface rather than adhesive strength surpasses, and it is because it scratches and an effect is no longer acquired, since it ****s. It is 10-2500 micrometers of pitch diameters preferably.

[0026] In addition, the pitch diameter performed measurement of a pitch diameter in the conventional method by the laser diffractometry (the optical distracted method) by the micro truck using the NIKKISO [by Nikkiso Co., Ltd.] micro truck MKII grading-analysis meter about the particle 500 micrometers or less. Moreover, about the particle 500 micrometers or more, the pitch diameter classified by the screen of 4-30 meshes, and made particle size which is equivalent to a weight 50% the mean particle diameter.

[0027] As for the hole which exists in the front face of a porosity object, it is desirable that the average aperture is 40-1000A. A physical anchor effect arises between rubber matrices because it is porosity, and a bird clapper is mentioned as a feature that it is hard to ****. When the average aperture of a porosity body surface was less than 40A, even if BET nitrogen adsorption-process specific surface area fulfilled the above-mentioned range, when an adhesive property with the rubber in a porosity body surface applies this rubber constituent to a low sake at the tread of a pneumatic tire, it becomes easy to **** on a tread rubber front face during a run. on the other hand, even if BET nitrogen adsorption-process specific surface area is filling the above-mentioned range with the average aperture of an excess of 1000A, a porosity object becomes weak, and breaks and it is enough as it -- it scratches and an effect is no longer acquired It is 40-300A more preferably.

[0028] Moreover, by the bird clapper, although a surface area becomes large, it specifies that BET nitrogen adsorption-process specific surface area is 10-800m²/g to porosity. Under in 10m²/g, since the surface area is small, the adhesive strength of a porosity object is insufficient, desorption occurs during a run, and on the other hand, since the volume of voids by the hole of a porosity object increases in an excess of 800m²/g, this is because the intensity of the porosity object itself falls and it destroys during contact on a road surface. Preferably, it is 100-600m²/g. In addition, the BET nitrogen adsorption-process specific surface area of the porosity object used by this invention is ASTM. It asks based on D3037.

[0029] In the rubber constituent of this invention, the complex to which the adsorption component which includes a diene system quantity molecular weight object in the porosity body surface which has the above-mentioned property beforehand was made to stick is blended. The thing same as this diene system quantity molecular weight object as an above-mentioned rubber component can be used, and also it is effective to make resorcinol formalin latex, syn-1, and 2-polybutadiene resin and its carbon combination constituent adsorb. Moreover, the carbon black and the silica which are usually used for rubber combination, stearin acid, ZnO, an antioxidant, thermosetting resin, a vulcanization accelerator, a vulcanizing agent, a silane coupling agent, etc. can be suitably blended with the aforementioned adsorption component. Moreover, complex dissolves the adsorption component of the specified quantity in a solvent like toluene, after supplying, predetermined-time-agitating a porosity object and making it stick to this solution, makes a solvent distill off and can obtain it by making it dry in a vacuum drying further. This adsorption method is not limited to an above-mentioned method, but can adjust suitably the kind of solvent to be used, adsorption temperature, adsorption time, etc. Moreover, what is necessary is just to make it adsorb by blending with a direct porosity object, when an adsorption component is a latex.

[0030] in this invention, it is important to have combined the specific porosity object into a rubber constituent with the

above-mentioned complex gestalt, it compares, when it is made to blend with a rubber constituent, without only complex-izing a porosity object, and a Hikami braking performance is markedly alike, and improves, and, moreover, a good result is obtained also in abrasion resistance etc.

[0031] although the loadings of this complex specify that it is 3 - 30 weight section to all the diene system rubber component (diene system rubber in aforementioned adsorption component is also included) 100 weight sections, under 3 weight sections are enough as them -- it is because the problem of endurance will arise if it scratches, and an effect does not show up but 30 weight sections are exceeded on the other hand

[0032] moreover, in this invention, a porosity body surface is chemical -- as a character -- the following formula
$$\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{OH} \\ | \end{array}$$

The silicon bound water acid radical and/or the following formula which are come out of and expressed,
$$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Al}-\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$$

What comes out and has the aluminum bound water acid radical expressed is desirable. These things are because firm adhesive strength is obtained in order to react easily with the coupling agent concerning this invention and to carry out linear combination to polymer.

[0033] furthermore, the diene system quantity molecular weight object which it is desirable to blend the specific coupling agent concerning this invention in the rubber constituent of this invention, and is made to stick to a porosity object beforehand more preferably -- receiving -- 3- of the aforementioned amount of porosity weights -- it blends 50% of the weight This is because it further becomes easy to generate a crack rather than economical in order adhesive strength is insufficient, the Hikami performance is not fully improved at less than 3 % of the weight, but for a rubber matrix to rate[of high elasticity]-ize, and for the Hikami performance to fall, since a lot of sulfur atoms are emitted from A sets of a coupling-agent molecule by excess 50% of the weight on the other hand, and to rise in cost and sharply.

[0034] The following formula,
$$\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{OH} \\ | \end{array}$$

Or the following formula,
$$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Al}-\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$$

Under existence of the compound which comes out and has the silicon or aluminum bound water acid radical expressed, if the above-mentioned coupling agent is used, a porosity object and a rubber matrix can be chemically pasted up only not only in the physical combination through the hole, and the desorption problem of a porosity object can be improved sharply.

[0035] Next, it is as follows when the silane coupling agent blended with a rubber constituent in this invention is illustrated. A screw (3-triethoxy silyl propyl) tetrapod sulfide, a screw (2-triethoxy silyl ethyl) tetrapod sulfide, A screw (3-trimethoxysilylpropyl) tetrapod sulfide, a screw (2-trimethoxysilyl ethyl) tetrapod sulfide, 3-mercapto propyltrimethoxysilane, 3-mercapto propyl triethoxysilane, 2-mercapto ethyl trimethoxysilane, 3-nitroglycerine propyltrimethoxysilane, 3-nitroglycerine propyl triethoxysilane, 3-chloropropyltrimethoxysilane, 3-chloropropyl triethoxysilane, 2-chloro ethyl trimethoxysilane, 2-chloro ethyltriethoxysilane, 3-trimethoxysilylpropyl - N and N-dimethylthiocarbamoyl tetrasulfide, 3-triethoxy silyl propyl - N and N-dimethylthiocarbamoyl tetrasulfide, 2-triethoxy silyl ethyl - N and N-dimethylthiocarbamoyl tetrasulfide, 3-trimethoxysilylpropyl benzothiazole tetrapod sulfide, 3-triethoxy silyl propyl benzothiazole TETORASURUFIDO, 3-triethoxy silyl propyl methacrylate monosulfide, 3-trimethoxysilylpropyl methacrylate monosulfide, etc. are mentioned A screw (3-triethoxy silyl propyl) tetrapod sulfide, 3-trimethoxysilylpropyl benzothiazole tetrapod sulfide, etc. are desirable. Moreover, three Y may not be the same, for example, they are a screw (3-diethoxy methylsilylpropyl) tetrapod sulfide, 3-mercapto propyl dimethoxymethylsilane, 3-nitroglycerine propyl dimethoxymethylsilane, 3-chloropropyl dimethoxymethylsilane, and dimethoxy methylsilylpropyl as the example. - N and N-dimethylthiocarbamoyl tetrasulfide and dimethoxy methylsilylpropyl benzothiazole TETORASURUFIDO are mentioned.

[0036] Moreover, it is usable suitably in the compounding agent usually used in the rubber industry. When it applies to tread rubber, a foaming means can control an expansion ratio until it results [from the surface of a tread] in an innermost layer, and can lessen change of the Hikami performance until it results in full wear. Although foaming is based on high-pressure mixing of a thing and gas depended on a foaming agent, it may use which method.

[0037] When using it for tread rubber, as for an expansion ratio, it is desirable that it is 5 - 35%. This is because this closed cell is desirable in order to enlarge the micro drainage effect by pore and to demonstrate the outstanding snow-and-ice performance in a state with much moisture fused on the ice front face near 0 degree C when the rubber constituent of this invention is used as tread rubber of a pneumatic tire.

[0038] Here, an expansion ratio VS is the following formula.
$$VS = \{ (\rho_{\text{hoo}} - \rho_{\text{hog}}) / (\rho_{\text{hol}} - \rho_{\text{hog}}) - 1 \} \times 100 (\%) \quad (1)$$

It comes out, and it is expressed and ρ_{hol} is [the density (g/cm³) of the solid phase section of a foamed rubber and ρ_{hog} of the density (g/cm³) of a foamed rubber and ρ_{hoo}] the densities (g/cm³) of the gas section in the foam of a foamed rubber. The foamed rubber consists of the solid phase section and the gas section in the cavity (closed cell), i.e., a foam, formed of the solid phase section. Since density ρ_{hog} of the gas section is very small and it is [about 0] very small to density ρ_{hol} of near and the solid phase section, a formula (1) is the following formula.
$$VS = \{ (\rho_{\text{hoo}} / \rho_{\text{hol}}) - 1 \} \times 100 (\%) \quad (2)$$

It becomes almost equivalent.

[0039]

[Example] this invention is explained based on an example below. The rubber constituent of the content of combination which shows each example and each example of comparison in following Table 3 - 6 was prepared, and these rubber constituent was used for the tread, the tire (the tire size 195 / 65R14) was produced, and the performance given in front Naka was measured by the following method. In addition, the kind of the diene system rubber which made the porosity object adsorb the property of the various porosity objects in Table 3-6 to the following table 1 again, or diene system rubber constituent is shown in the following table 2, respectively.

[0040] The technique of making a porosity body surface adsorb diene system rubber independent (***) or diene system rubber constituent (***) - (**), and a resin (mosquito) and a (g) beforehand, and obtaining complex is as follows. To 100g of porosity objects, prepare diene [30% of the weight of] system rubber (a) 30g, subsequently to the inside of 3l. toluene, melt diene system rubber (a) 30g, throw in 100g of porosity objects in it, made toluene distill off after 1-hour churning, it was made to dry in a vacuum drying further for 24 hours, and 130g of specified substance was obtained.

[0041] Moreover, weighing capacity of an adsorption component (b) - a (e), and the (g) was carried out as the recipe, in the OOC Banbury mixer, it kneaded for about 3 minutes, carbon black was scoured, subsequently a vulcanization accelerator and sulfur were kneaded at the 2nd milling process, and various compounds were obtained. Subsequently, by the same method as the above, to the porosity object, weighing capacity of the desired diene system rubber compound constituent for adsorption was carried out, and the specified substance was obtained one by one.

[0042] A resorcinol formalin latex (h) prepares 30g used as 30 % of the weight to 100g of porosity objects, and was made immersed for 1 hour, dryness was performed for 2 minutes at 130 degrees C after 2-hour dryness, and 70 degrees C performed finishing dryness processing for 80 seconds at further 220-250 degrees C. In other complex, it prepared similarly.

[0043] In addition, the method of preparation of a REZONSHIN formalin latex (RFL) is as follows.

REZONSHIN 14.9 (weight section)

Formaldehyde 37% solution . 10% solution of 19.0 sodium hydroxides 18.2 vinylpyridine latex *1 190.5 Styrene-butadiene copolymer latex *2 195.4 soft water 562.0 1000.0*1: Latex by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. JSR 0680*2: Latex by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd JSR2108. [0044] It added stirring 10% solution of sodium hydroxides, after dissolving a resorcinol in 372.5g of soft water first, and the method of preparation of the DIP liquid of the aforementioned blending ratio of coal added formaldehyde 37% solution further, was ripened at 25 degrees C for 6 hours, and made this A liquid. On the other hand, the latex was added to the 189.5g of remaining soft water, and mixed liquid was used as B liquid. Added the above-mentioned A liquid to this B liquid, it was made to ripe at 25 more degrees C for 24 hours, and conventional RFL DIP liquid was prepared. RF/L of this DIP liquid was 16 % of the weight and 18 % of the weight of solid-content contents, and VP/(VP+SBR) was 7.5 % of the weight.

[0045] **** with a degree [of Hikami braking performance ice temperature] of -2 degrees C estimated. The evaluation tire braked the asphalt way of the test course of our company from speed 20 km/h after 200km rectilinear-propagation run, and indicated the examples 1-9 of comparison by the index as control to the example which corresponds, respectively. The numeric value is so good that it is large.

[0046] The general abrasion resistance way run estimated and the examples 1-9 of comparison after 20,000km run were indicated by the index as control to the example which corresponds, respectively. The numeric value is so good that it is large.

[0047]

[Table 1]

| 多孔質 体種 | 平均径 (μ m) | 平均孔径 (μ m) | BET 値 (m^2/g) | 材質 | 備考 |
|-----------|-------------------|--------------------|----------------------|--------|----------------------|
| A | 5 | 60 A | 450 | シリカゲル粉 | ダイソー (株) 製SP-80-5 |
| B | 50 | 60 A | 450 | シリカゲル粉 | Merk社製9385-2M分級品 |
| C | 3000 | 60 A | 450 | シリカゲル粉 | 試作品 |
| D | 10 | 40 A | 650 | シリカゲル粉 | Merk社製10180-2M粉砕分級品 |
| E | 10 | 300 A | 160 | シリカゲル粉 | ダイソー (株) 製SP-300-10 |
| F | 10 | 2000 A | 10 | シリカゲル粉 | ダイソー (株) 製SP-2000-10 |
| G | 80 | 60 A | 190 | アルミナ粉 | Merk社製1057-2M分級品 |
| H | 80 | - | 0.6 | アルミナ粉 | 昭和電工 (株) 製A-12C分級品 |
| I | 1000 | 50 μ m | - | コークス粉 | 試作品 |

[0048] All porosity **** A-I is JIS-K. The degree of hardness depended on Kamishima factory C type degree-of-hardness type (HD-102N) based on 6301 is 99. In the above-mentioned porosity object, the required thing performed trituration and the classification by the sieve, and readjusted them to the particle size for which it asks.

[0049]

[Table 2]

| | | 多孔質体に吸着させるジエン系ゴム又はジエン系ゴム配合ゴム組成物の種類 (吸着ゴム) | | | | | | | |
|----------------------|------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | ア | イ | ウ | エ | オ | カ | キ | ク |
| 第1 繰り 工程 *1 | NR | 100 | - | 100 | - | 100 | - | - | - |
| | SBR1500 | - | 100 | - | 100 | - | - | - | - |
| | SPB*3 | - | - | - | - | - | 100 | 100 | - |
| | RFL | - | - | - | - | - | - | - | RFL |
| | カーボンブラック N220 | - | 50 | 50 | 50 | 50 | - | 50 | - |
| | シランカップリング 剤*4 | - | - | - | - | 5.0 | - | - | - |
| 第2 繰り 工程 *2 | 加硫促進剤DM*5 | - | - | 0.2 | 0.2 | 0.2 | - | 0.5 | - |
| | 硫黄 | - | - | - | 1.0 | 1.0 | - | 1.0 | - |

*1 Kneading conditions : start from 70rpm and 70 degrees C, and it is *2 for about 3 minutes to 160 degrees C. Kneading conditions: Start from 70rpm and 70 degrees C, and it is *3 for about 1.5 minutes to 110 degrees C. Syndiotactic by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. - 1, 2-polybutadiene RB 840*4 Screw (3-triethoxy silyl propyl)-tetrapod sulfide *5 Dibenzothiazyl disulfide. [0050]

[Table 3]

| | | 比較例 1 | 実施例 1 | 比較例 2 | 実施例 2 | 比較例 3 | 実施例 3 |
|---------------|---------------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | | | | | | |
| 配合内容 (重量部) | ゴム成分 | NR | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| | | BR | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | カーボンブラック N220 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | ステアリン酸 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | ZnO | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | 老化防止剤*5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 加硫促進 剤 | DM | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | | CZ*6 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 硫黄 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | DPT*7/尿素*8 | - | - | - | - | - | - |
| 多孔質体 | 多孔質体 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | 種類 | A | A | B | B | C | C |
| | 平均径 (μm) | 5 | 5 | 50 | 50 | 3000 | 3000 |
| | 平均孔径 (Å) | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | BET 値 (m ² /g) | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 |
| | 吸着 ゴム | 種類 | - | ウ | - | ウ | - |
| | | 多孔質体重量 量に対重量% | - | 30 | - | 30 | - |
| | 発泡率 Vs (%) | - | - | - | - | - | - |
| | 氷上制動性能 (指数) | 100 | 106 | 100 | 122 | 100 | 115 |
| | 耐摩耗性能 (指数) | 100 | 101 | 100 | 101 | 100 | 100 |

[0051]

[Table 4]

| | | | 比較例 4 | 実施例 4 | 比較例 5 | 実施例 5 | 比較例 6 | 実施例 6 |
|---------------|--------------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 配合内容 (重量部) | ゴム成分 | NR | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| | | BR | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | カーボンブラック N220 | | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | ステアリン酸 | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | ZnO | | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | 老化防止剤*6 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 加硫促進 剤 | DM | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | | CZ*7 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 硫黄 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | DPT*8/尿素*9 | | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 |
| 多孔質体 | | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | |
| 多孔質体 | 種類 | D | D | E | E | F | F | |
| | 平均径 (μm) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| | 平均孔径 (Å) | 40 | 40 | 300 | 300 | 2000 | 2000 | |
| | BET値 (m ² /g) | 650 | 650 | 160 | 160 | 10 | 10 | |
| | 吸着 ゴム | 種類 | - | エ | - | エ | - | エ |
| | | 多孔質体重量 量に対重量% | - | 10 | - | 10 | - | 10 |
| 発泡率 Vs (%) | | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | |
| 氷上制動性能 (指数) | | 100 | 105 | 100 | 118 | 100 | 109 | |
| 耐摩耗性能 (指数) | | 100 | 101 | 100 | 101 | 100 | 100 | |

[0052]

[Table 5]

| | | | 比較例 7 | 実施例 7 | 比較例 8 | 実施例 8 | 比較例 9 | 比較例 10 |
|---------------|--------------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| 配合内容 (重量部) | ゴム成分 | NR | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| | | BR | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 |
| | カーボンブラック N220 | | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | ステアリン酸 | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | ZnO | | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | 老化防止剤*6 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 加硫促進 剤 | DM | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | | CZ*7 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 硫黄 | | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| | DPT*8/尿素*9 | | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 5.3 |
| 多孔質体 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | |
| 多孔質体 | 種類 | G | G | I | I | H | H | |
| | 平均径 (μm) | 80 | 80 | 1000 | 1000 | 80 | 80 | |
| | 平均孔径 | 60 Å | 60 Å | 50 μm | 50 μm | — | — | |
| | BET値 (m ² /g) | 190 | 190 | — | — | 0.6 | 0.6 | |
| | 吸着 ゴム | 種類 | — | ウ | — | ウ | — | ウ |
| | | 多孔質体重量 量に対重量% | — | 10 | — | 10 | — | 10 |
| 発泡率 Vs (%) | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| 氷上制動性能 (指数) | | 100 | 120 | 100 | 107 | 100 | 101 | |
| 耐摩耗性能 (指数) | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 101 | |

[0053]

[Table 6]

| | | 比較 例 2 | 実施 例 9 | 実施 例 10 | 実施 例 11 | 比較 例 11 | 実施 例 12 | 実施 例 13 | 比較 例 12 |
|-------------|---------------------------|-----------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 配合内容 (重量部) | ゴム成分 | NR | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| | | BR | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | カーボンブラック N220 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | ステアリン酸 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | ZnO | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | 老化防止剤*6 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 加硫促進 剤 | DM | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | | CZ*7 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 硫黄 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | DPT*8/尿素*9 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 多孔質体 | | 10 | 10 | 10 | 10 | 2 | 3 | 30 | 35 |
| 多孔質体 | 種類 | B | B | B | B | B | B | B | B |
| | 平均径 (μm) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | 平均孔径 (Å) | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | BET 値 (m ² /g) | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 |
| | 吸着 ゴム | 種類 | — | A | I | E | U | U | U |
| | | 多孔質体重 量に対重量% | — | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | | | | | | | | | |
| | 発泡率 Vs (%) | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 氷上制動性能 (指数) | | 100 | 112 | 118 | 125 | 103 | 108 | 110 | 108 |
| 耐摩耗性能 (指数) | | 100 | 101 | 101 | 100 | 101 | 101 | 100 | 97 |

[0054]

[Table 7]

| | | 実施 例 14 | 実施 例 15 | 実施 例 16 | 実施 例 17 |
|-------------|---------------------------|-----------------|------------|------------|------------|
| 配合内容 (重量部) | ゴム成分 | NR | 70 | 70 | 70 |
| | | BR | 30 | 30 | 30 |
| | カーボンブラック N220 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | ステアリン酸 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | ZnO | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | 老化防止剤*6 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 加硫促進 剤 | DM | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | | CZ*7 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 硫黄 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | DPT*8/尿素*9 | — | — | — | — |
| 多孔質体 | | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 多孔質体 | 種類 | B | B | B | B |
| | 平均径 (μm) | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | 平均孔径 (Å) | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | BET 値 (m ² /g) | 450 | 450 | 450 | 450 |
| | 吸着 ゴム | 種類 | カ | キ | ク |
| | | 多孔質体重 量に対重量% | 30 | 30 | 30 |
| | | | | | |
| | 発泡率 Vs (%) | — | — | — | — |
| 氷上制動性能 (指数) | | 120 | 126 | 126 | 120 |
| 耐摩耗性能 (指数) | | 100 | 100 | 100 | 100 |

[0055] *6: Ouchi Shinko Chemical make NOKURAKKU 6C* -- 7:N-cyclohexyl-2-benzo thiazyl-sulfenamide (vulcanization accelerator)

*8: Dinitrosopentamethylenetetramine *9:DPT : urea =1:1 (weight ratio)

[0056]

[Effect of the Invention] it compares, when a porosity object is only combined with a rubber constituent by having blended the complex which made diene system rubber or the diene system rubber constituent stick to a specific porosity body surface beforehand in the rubber constituent of this invention, without complex-izing, as explained above, and a Hlikami braking performance is markedly alike and improves Moreover, if the rubber constituent of this invention which blended the specific porosity object is used as tread rubber of a pneumatic tire, physical bonding strength can be obtained between a porosity object and a rubber matrix, a Hlikami braking performance and abrasion resistance can improve, and the effect that generating of a crack can be suppressed can be acquired. furthermore -- the case where a specific coupling agent is blended when the porosity object which has a specific chemical group is used for a front face -- the above -- since not only physical bonding strength but both can be pasted up chemically, the above-mentioned property improves further By making rubber into foaming nature, the dewatering effect by the irregularity of a closed cell can be added, and it becomes more effective further again.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-292066

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

C 0 8 L 9/00

C 0 8 L 9/00

C 0 8 K 9/04

C 0 8 K 9/04

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-103088

(22) 出願日 平成9年(1997)4月21日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 寺谷 裕之

埼玉県人間市鍵山2-11-15

(74) 代理人 弁理士 本多 一郎

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物および空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 配合した高硬度材料が脱離し難く、タイヤのトレッドゴム等として使用した場合に、安定した氷上制動性能を発揮するとともに、優れた耐久性を付与するゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 J I S - C 形硬度が75以上の素材からなり、平均径が5~3000 μ mである多孔質体表面に、予めジエン系ゴムまたはジエン系ゴム組成物を吸着させた複合体が、全ジエン系ゴム成分(前記複合体に吸着されたジエン系ゴムまたはジエン系ゴム配合ゴム組成物中のジエン系ゴムも含む)100重量部に対し、3~30重量部配合されてなるゴム組成物である。また、このゴム組成物がトレッドゴムとして使用されている空気入りタイヤである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 JIS C形硬度が75以上の素材からなり、平均径が5～3000μmである多孔質体表面に、予めジエン系高分子量体を含む吸着成分を吸着させた複合体が、全ジエン系ゴム成分（前記吸着成分中のジエン系ゴムも含む）100重量部に対し、3～30重量部配合されてなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】 前記多孔質体の表面の平均孔径が40～1000Åで、かつBET窒素吸着法比表面積が10～800m²/gである請求項1記載のゴム組成物。

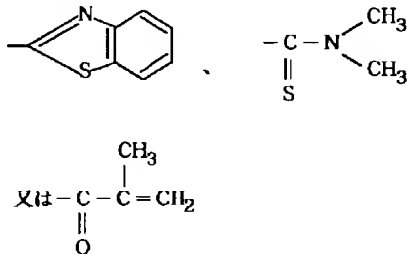
【請求項3】 前記複合体の吸着成分が、ジエン系ゴム、ジエン系ゴム配合のゴム組成物、レゾルシンホルマリンラテックス、syn-1、2-ポリブタジエン樹脂およびそのカーボン配合組成物のうち少なくとも1種である請求項1または2記載のゴム組成物。

【請求項4】 前記多孔質体が、表面にケイ素結合水酸基（Si-OH）および/またはアルミニウム結合水酸基（Al-OH）を有する請求項1または2記載のゴム組成物。

【請求項5】 前記吸着成分中に一般式、



（式中、Yは炭素数1～4のアルキル基、アルコキシル基又は塩素原子で3個のYは同一でも異なってもよく、nは1～6の整数を示し、Aは-S_mC_nH_{2n}Si-Y₃基および-S_mZ基よりなる群から選ばれた基であり、ここでZは、



基であり、mは1～6の整数を示し、Yおよびnは前述の通りである。）で表されるカップリング剤が配合されている請求項1～4のうちいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項6】 前記吸着成分中にカーボンブラックおよび/または加硫促進剤が配合されている請求項1～5のうちいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項7】 発泡性を有する請求項1～6のうちいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項8】 請求項1～6のうちいずれか一項記載のゴム組成物がトレッドゴムとして使用されていることを特徴とする空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はゴム組成物および空気入りタイヤに関し、詳しくは、加硫後において水上摩

擦係数が高く、乗用車、トラック、バスなど小型から大型までの全ての車輛に対するタイヤのトレッドゴムとして好適に使用することができる他、靴底、ゴムマット、キャタピラーなど寒冷地での滑り止め機能が求められるゴム製品にも好適に使用することができるゴム組成物およびそれをトレッドゴムとして使用した空気入りタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、冬期においてもタイヤ交換することなく、夏期と同様に使用することのできる、いわゆるオールシーズンタイヤの需要が高まっている。この種のタイヤは冬期においても夏期と同様のドライグリップ性、ウェットグリップ性、操縦安定性、耐久性、低燃費性を有し、更に氷上や雪上においても十分な駆動性や制動性を有するものである。

【0003】 このようなタイヤに使用される従来のトレッドゴムはサマー用トレッドゴムの低温での硬度を低くすることが要求され、ガラス転移点の低いポリマーを使用するか、もしくは低温での弾性率を適切に保てる軟化剤を用いる方法が知られている。

【0004】 しかしながら、前者の方法では、このポリマーのヒステリシス特性のために、氷雪温度領域ではそこそこの性能が発揮されても、湿潤路面や乾燥路面での制動性や操縦性が十分ではないという問題があり、また、後者の方法も、特開昭55-135149号、特開昭58-199203号、特開昭60-137945号公報等に関連されているが、いずれの方法においても、氷雪上性能の改良の割りには、一般路を走行した際の耐磨耗性や耐久性に及ばず悪影響が大きい等の問題点が指摘されている。

【0005】 また、いずれの技術を用いた場合でも、確かに-5℃以下の比較的低温領域における、いわゆるドライ・オン・アイスでの氷雪性能においては良好な性能を示すものの、0℃付近の湿潤状態、いわゆるウェット・オン・アイスでの氷上性能においては、十分な摩擦係数を得られず、駆動性、制動性および操縦安定性が十分に改良されているとは言い難かった。

【0006】 これに対して、近年、トレッドゴム自体に摩擦力向上のための工夫を加える技術が採用されている。その第1の方法として、トレッドゴムを適当な方法で発泡させ、独立気泡を生成させる方法がある（特開昭63-89547号公報）。一般的に、氷の表面には疑似液体層と言われる層が存在する。そして、物体を氷の上に押しつけ、滑らせると、疑似液体層が一部水膜に変わるためにこの水膜が潤滑剤の役割を果たし、低い摩擦係数を発現する。

【0007】 独立気泡を生成させて得られるトレッドゴムの表面は、多数の気泡で覆われているため、氷面との接触面内にて発生する水膜を流し除き、また、気孔部のミクロな運動に伴い、疑似液体層を除き去る（スクレイ

パー)効果の発現により、氷上高摩擦化を発現する。一般的に氷雪上用のタイヤは、サイブをたくさん設けることで、ブロックのエッジを増やす工夫がなされているが、その本質とするところは、ブロックのサイブによるエッジ部分で、氷表面上の疑似液体層を除き去る機能にあり、この効果を「マクロなエッジ効果」と呼ぶ。一方、独立気泡ゴムにより、ミクロな凹凸を作り、その凸部による機能の本質は、「ミクロなエッジ効果」にある。

【0008】この手法は、実際のタイヤトレッドに取り入れられ、スタッドレスタイヤとして市販されている。またトレッドゴムに各種の異物(砂、もみがらのような天然物等)を混入し、タイヤ走行時にこれらの異物が抜け落ちることによって気孔を発生させる方法も検討されている。この方法は、氷上高摩擦化のメカニズムとしては発泡と同一のものである。しかし、これら第1の方法では、氷面の疑似液体層を除き去る効果はあるものの、従来のスパイクタイヤにある様な直接氷固体そのものを引っ掻き壊すことで、高摩擦化を得る手法とは異なり、性能的に十分満足のいくものではない。即ち、トレッドゴムの発泡又は混入された異物が脱離した後の表面凹凸の凸部で氷表面を引っ掻き、凹部で表面の水分を吸排水するが、氷がより硬くなり、また、氷の表面が溶けにくい低温化(通常の場合-3℃以下)では、吸排水機能はあまり必要とされず、また、引っ掻き効果もあまり期待できない。

【0009】第2の方法として、各種の高硬度材料をトレッドゴム中に混入し、この高硬度材料中の表面に対する引っ掻き効果を利用してトレッドゴムの氷上高摩耗化を実現しようとしたものがある(特公昭46-31732号、特開昭51-147803号、特公昭56-52057号公報、特開平6-102737号公報)。この方法は、明らかに前記第1の方法とは異なったメカニズムによるトレッドゴムの氷上高摩擦化法である。実際、多くの場合、これらの高硬度材料を多量に混入すればする程、トレッドゴムは氷上高摩擦化される傾向にある。

【0010】しかし、トレッドのマトリクスゴムに引っ掻き効果の高い高硬度材料を混入する第2の方法の欠点は、水分の多い0℃付近での氷上性能改良効果が小さく、また高硬度材料がゴムに親和性のない異物として存在するため、耐摩耗性や破壊特性の低下が著しいことである。

【0011】この様な現状を踏まえ、発明者は、特に湿潤状態にある氷雪路面上での性能向上を目的とし、syn-1、2-ポリブタジエン樹脂と硫黄、加硫促進剤、カーボンブラック、スコッチ防止剤を配合した複合体粒子を得、発泡トレッドゴムに混入することで耐摩耗性能との両立という観点からの検討を行っていたが、一般市場の要求レベルからはまだ充分とは言えず、更なる改善が求められている。また、現実の氷面温度は日中から夜

間にかけて様々に変化するため、広い温度域でより安定した氷上性能を示し、かつ耐摩耗性および破壊特性も著しく低下させることのないタイヤトレッドが望まれている。

【0012】さらに、従来の発泡ゴムは、除水・排水効果といったタイヤ路面内での氷路面との間で発生する水膜を流し去ることにより、氷上摩擦係数を向上させる機能を持っているが、ウェット・オン・アイス状態での大量の水膜を除去するには限界があり、ウェット・オン・アイス状態での氷上摩擦係数の改善は難しいのが現状である。これに対し、もう1つの氷上性能改善手段である、引っ掻き効果を付与するために、ミクロスパイクとして特定の粒径、硬度の粒子を配合する方法では、ある程度ウェット・オン・アイス状態に対して改良効果はあるが、引っ掻き効果と、排水効果の相乗効果が少なく、氷上性能レベルは、まだ充分とはいえなかった。

【0013】相乗効果が小さい理由としては、第2の方法では、粒子の硬さと接着性に反比例の関係があることが挙げられる。すなわち、従来の技術では硬い粒である程、引っ掻き効果は大きい、硬い材質である程、ゴムマトリクスとの接着性が低下するため、タイヤトレッドの接地表面において、粒子が脱離しやすくなり、効果的なスパイク数が減少してしまい、引っ掻き効果が長続きせず、また耐摩耗性、耐クラック性の低下を引き起こすといった問題が残る。さらに、上記の様な硬い粒子は、発泡剤配合ゴムに添加すると、粒子界面で発泡してしまい、マトリクスとの接着力を低下させることになる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、配合した高硬度材料が脱離し難く、タイヤのトレッドゴム等として使用した場合に、安定した氷上制動性能を発揮するとともに、優れた耐久性を付与するゴム組成物およびそれを有した空気入りタイヤを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的達成のため、本発明のゴム組成物は夫々下記の通りである。

(1) JIS-C形硬度が75以上の素材からなり、平均径が5~3000 μ mである多孔質体表面に、予めジエン系高分子量体を含む吸着成分を吸着させた複合体が、全ジエン系ゴム成分(前記吸着成分中のジエン系ゴムも含む)100重量部に対し、3~30重量部配合されてなることを特徴とするゴム組成物である。

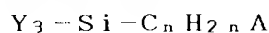
【0016】(2) 前記ゴム組成物において、前記多孔質体の表面の平均孔径が40~1000 \AA で、かつBET窒素吸着法比表面積が10~800 m^2/g であるゴム組成物である。

【0017】(3) 前記複合体の吸着成分が、ジエン系ゴム、ジエン系ゴム配合のゴム組成物、レゾルシンホルマリンラテックス、syn-1、2-ポリブタジエン樹

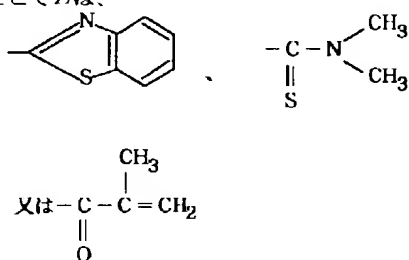
脂およびそのカーボン配合組成物のうち少なくとも1種であるゴム組成物である。

【0018】(4) 前記ゴム組成物において、前記多孔質体が、表面にケイ素結合水酸基(Si-OH)および/またはアルミニウム結合水酸基(Al-OH)を有するゴム組成物である。

【0019】(5) 前記ゴム組成物において、前記吸着成分中に一般式、



(式中、Yは炭素数1~4のアルキル基、アルコキシル基又は塩素原子で3個のYは同一でも異なってもよく、nは1~6の整数を示し、Aは $-S_mC_nH_{2n}Si-Y_3$ 基および $-S_mZ$ 基よりなる群から選ばれた基であり、ここでZは、



基であり、mは1~6の整数を示し、Yおよびnは前述の通りである。)で表されるカップリング剤が配合されているゴム組成物である。

【0020】(6) 前記ゴム組成物において、前記吸着成分中にカーボンブラックおよび/または加硫促進剤が配合されているゴム組成物である。

【0021】(7) 前記ゴム組成物において、発泡性を有するゴム組成物である。

【0022】(8) 前記ゴム組成物がトレッドゴムとして使用されていることを特徴とする空気入りタイヤである。

【0023】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明において使用されるゴム成分としては、トレッドゴムとして通常使用されるものを用いることができ、例えば、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、ブチルゴム(IIR)などを単独であるいはブレンドして使用することができる。

【0024】また、本発明においては、使用される多孔質体の、粉砕前の材料のJIS-K6301-C形硬度計で測定される硬度が75度以上の高硬度であることを規定するが、75度未満では充分な引っ掻き効果が得られないからである。好ましくは90以上、最も好ましくは95以上である。

【0025】また、かかる多孔質体の平均径は5~3000μmであることを規定するが、これは5μm未満では充分な引っ掻き効果が得られないためであり、一方、

3000μmを超えると接着力よりも多孔質体が路面より受ける力が優り、脱離してしまうため、引っ掻き効果が得られなくなるからである。好ましくは平均径10~2500μmである。

【0026】尚、平均径の測定は、平均径が500μm以下の粒子については日機装株式会社製NIKKISOマイクロトラックMKII粒度分析計を用い、マイクロトラックによるレーザー回折測定(光錯乱法)により、常法にて行った。また、平均径が500μm以上の粒子については、4~30メッシュの篩により分級し、50%重量に相当する粒径を平均粒径とした。

【0027】多孔質体の表面に存在する孔は、その平均孔径が40~1000Åであることが好ましい。多孔質であることで、ゴムマトリクスとの間で物理的なアンカー効果が生じ、脱離しにくくなることが特徴として挙げられる。多孔質体表面の平均孔径が40Å未満の場合、BET窒素吸着法比表面積が上記範囲を満たしていても、多孔質体表面でのゴムとの接着性が低いために、このゴム組成物を空気入りタイヤのトレッドに適用した場合、走行中にトレッドゴム表面上にて脱離し易くなる。一方、1000Å超過の平均孔径では、BET窒素吸着法比表面積が上記範囲を満たしていても、多孔質体が脆くなって破壊し、充分な引っ掻き効果が得られなくなる。より好ましくは40~300Åである。

【0028】また、多孔質になることにより、表面積が大きくなるが、BET窒素吸着法比表面積が10~800m²/gであることを規定する。これは、10m²/g未満では、表面積が小さいために多孔質体の接着力が不足し、走行中に脱離が発生し、一方、800m²/g超過では、多孔質体の孔による空隙体積が増大するために、多孔質体自体の強度が低下し、路面との接触中に破壊してしまうからである。好ましくは、100~600m²/gである。尚、本発明で用いた多孔質体のBET窒素吸着法比表面積は、ASTM D3037に準拠して求められる。

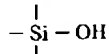
【0029】本発明のゴム組成物においては、上記特性を有する多孔質体表面に、予めジエン系高分子量体を含む吸着成分を吸着させた複合体が配合されている。かかるジエン系高分子量体としては、上述のゴム成分と同様なものを用いることができるほか、レゾルシンホルマリシラテックス、syn-1、2-ポリブタジエン樹脂およびそのカーボン配合組成物を吸着させることも有効である。また、前記吸着成分には、通常ゴム配合に用いられる、カーボンブラック、シリカ、ステアリン酸、ZnO、老化防止剤、熱硬化性樹脂、加硫促進剤、加硫剤、シランカップリング剤等を適宜配合することができる。また、複合体は、例えば、所定量の吸着成分をトルエンのような溶剤に溶解し、この溶液に多孔質体を投入し、所定時間攪拌、吸着させた後、溶剤を留去させ、さらに真空乾燥にて乾燥させることによって得ることができ

る。かかる吸着方法は、上述の方法に限定されず、用いる溶剤の種類や吸着温度、吸着時間等、適宜調節することができる。また、吸着成分がラテックスの場合は、直接多孔質体とブレンドすることで吸着させればよい。

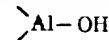
【0030】本発明においては、特定の多孔質体を上述の複合体形態でゴム組成物中に配合させてあることが重要であり、単に多孔質体を複合体化せずにゴム組成物に配合させた場合に比し、氷上制動性能が格段に向上し、しかも耐摩耗性等においても良好な結果が得られる。

【0031】かかる複合体の配合量は、全ジエン系ゴム成分（前記吸着成分中のジエン系ゴムも含む）100重量部に対し、3～30重量部であることを規定するが、3重量部未満では十分な引っ張り強さ効果が出ず、一方、30重量部を超えると耐久性の問題が生じるからである。

【0032】また、本発明においては、多孔質体表面の化学的性状としては、次式、



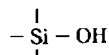
で表されるケイ素結合水酸基および/または次式、



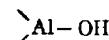
で表されるアルミニウム結合水酸基を有するものが好ましい。これらのものは、本発明に係るカップリング剤と容易に反応し、ポリマーと一次結合するため、強固な接着力が得られるからである。

【0033】さらに、本発明のゴム組成物においては、本発明に係る特定のカップリング剤を配合することが好ましく、より好ましくは予め多孔質体に吸着させるジエン系高分子量体に対し前記多孔質体重量の3～50重量%配合する。これは、3重量%未満では、接着力が不足し、氷上性能が十分に改善されず、一方、50重量%超過ではカップリング剤分子中のA基から多量の硫黄原子が放出されるため、ゴムマトリクスが高弾性率化して氷上性能が低下し、またコスト的にも大幅にアップするため経済的ではなく、さらにクラックが発生し易くなるからである。

【0034】次式、



または次式、



で表されるケイ素またはアルミニウム結合水酸基を有する化合物の存在下で、上記カップリング剤を用いれば、多孔質体とゴムマトリクスを、孔を介した物理的結合のみならず、化学的に接着させることができ、多孔質体の脱離問題を大幅に改善することができる。

【0035】次に、この発明においてゴム組成物に配合されるシランカップリング剤を例示すると次の通りであ*

$$V_s = \{ (\rho_o - \rho_g) / (\rho_1 - \rho_g) - 1 \} \times 100 (\%) \quad (1)$$

*る。ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトエチルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロエチルトリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド等が挙げられ、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどが好ましい。また、3個のYが同一でなくてもよく、例えば、その例としてビス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3-ニトロプロピルジメトキシメチルシラン、3-クロロプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドが挙げられる。

【0036】また、ゴム業界で通常使用される配合剤などを適宜使用可能である。発泡手段は、例えば、トレッドゴムに適用した場合、トレッドの表層から最内層に至るまでの発泡倍率を制御することができ、完全摩耗に至るまでの氷上性能の変化を少なくすることができる。発泡は発泡剤によるもの、ガスの高圧ミキシングによるもののいずれの方法を用いてもよい。

【0037】トレッドゴムに使用する場合、発泡率は5～35%であることが好ましい。これは、本発明のゴム組成物を空気入りタイヤのトレッドゴムとして使用した場合に、0℃付近の水表面に溶解した水分が多い状態において、気孔によるミクロな排水効果を大きくし、優れた氷雪性能を発揮させるためには、かかる独立気泡が望ましいからである。

【0038】ここで、発泡率Vsは次式、

で表わされ、 ρ_1 は発泡ゴムの密度 (g/cm^3)、 ρ_0 は発泡ゴムの固相部の密度 (g/cm^3)、 ρ_g は発泡ゴムの気泡内のガス部の密度 (g/cm^3) である。発泡ゴムは固相部と、固相部によって形成される空洞 *

$$V_s = \{ (\rho_0 / \rho_1) - 1 \} \times 100 (\%) \quad (2)$$

とほぼ同等となる。

【0039】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて説明する。各実施例及び各比較例とも下記の表3～表6に示す配合内容のゴム組成物を調製し、またこれらゴム組成物をトレッドに用いてタイヤ(タイヤサイズ195/65R14)を作製し、表中記載の性能を下記の方法で測定した。なお、表3～6中の各種多孔質体の特性を下記の表1に、また多孔質体に吸着させたジエン系ゴム又はジエン系ゴム組成物の種類を下記の表2に示す。

【0040】多孔質体表面に、予めジエン系ゴム単独(ア)またはジエン系ゴム組成物(イ)～(オ)や、樹脂(カ)、(キ)を吸着させ複合体を得る手法は下記の通りである。多孔質体100gに対し、30重量%のジエン系ゴム(ア)30gを準備し、次いで3リットルのトルエン中にジエン系ゴム(ア)30gを溶かし、その中に多孔質体100gを投入し、1時間攪拌後、トルエン※

| | |
|-----------------------|------------|
| レゾンシン | 14.9 (重量部) |
| ホルムアルデヒド37%水溶液 | 19.0 |
| 水酸化ナトリウム10%水溶液 | 18.2 |
| ビニルピリジンラテックス*1 | 190.5 |
| スチレン ブタジエン共重合体ラテックス*2 | 195.4 |
| 軟水 | 562.0 |
| | 1000.0 |

*1: 日本合成ゴム(株)製ラテックス JSR0680

*2: 日本合成ゴム(株)製ラテックス JSR2108

【0044】前記配合割合のディップ液の調製法は、まず軟水372.5gにレゾルシンを溶解させた後、水酸化ナトリウム10%水溶液を攪拌しながら添加し、さらにホルムアルデヒド37%水溶液を添加し、25℃で6時間熟成させ、これをA液とした。一方、残りの軟水189.5gにラテックスを添加し、混合した液をB液とした。このB液に上記A液を加え、さらに25℃で24時間熟成させて、従来のRFLディップ液を調製した。このディップ液のRFLは16重量%、固形分含量18重量%、またVP/(VP+SBR)は7.5重量%であった。

【0045】氷上制動性能

★

* (独立気泡)すなわち気泡内のガス部とから構成されている。ガス部の密度 ρ_g は極めて小さく、ほぼ零に近く、かつ固相部の密度 ρ_1 に対して極めて小さいので、式(1)は、次式、

※ンを留去させ、さらに真空乾燥にて24時間乾燥させ、目的物130gを得た。

【0041】また、吸着成分(イ)～(オ)、(キ)を配合表の通り秤量し、OOCバンバリーミキサーにて、約3分間混練し、カーボンブラックを練り込み、次いで第2練り工程にて加硫促進剤および硫黄を混練し、各種配合物を得た。次いで、上記と同様の方法で、多孔質体に対し、所望の吸着用ジエン系ゴム配合ゴム組成物を秤量し、順次目的物を得た。

【0042】レゾルシンホルマリンラテックス(ク)

は、多孔質体100gに対し、30重量%となる30gを準備し、1時間浸漬させ、70℃にて2時間乾燥後、130℃で2分間乾燥、さらに220～250℃で80秒間の仕上げ乾燥処理を行なった。他の複合体においても同様にして調製した。

【0043】尚、レゾンシンホルマリンラテックス(RFL)の調製法は以下の通りである。

★氷温度-2℃の氷路にて評価した。評価タイヤは、当社テストコースのアスファルト路を200km直進走行後、速度20km/hから制動し、比較例1～9をそれぞれ対応する実施例に対するコントロールとして指数表示した。数値は大きい程良好である。

【0046】耐摩耗性

一般路走行にて評価し、2万km走行後の比較例1～9をそれぞれ対応する実施例に対するコントロールとして指数表示した。数値は大きい程良好である。

【0047】

【表1】

| 1 1 | | 1 2 | |
|-----------|--------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| 多孔質 体種 | 平均径 (μm) | 平均孔径 (μm) | BET 値 (m^2/g) |
| A | 5 | 60 Å | 450 |
| B | 50 | 60 Å | 450 |
| C | 3000 | 60 Å | 450 |
| D | 10 | 40 Å | 650 |
| E | 10 | 300 Å | 160 |
| F | 10 | 2000 Å | 10 |
| G | 80 | 60 Å | 190 |
| H | 80 | - | 0.6 |
| I | 1000 | 50 μm | - |
| | | 材質 | 備考 |
| | | シリカゲル粉 | ダイソー (株) 製SP-60-5 |
| | | シリカゲル粉 | Merk社製9385 2M分級品 |
| | | シリカゲル粉 | 試作品 |
| | | シリカゲル粉 | Merk社製10180-2M粉砕分級品 |
| | | シリカゲル粉 | ダイソー (株) 製SP 300 10 |
| | | シリカゲル粉 | ダイソー (株) 製SP-2000-10 |
| | | アルミナ粉 | Merk社製1067 2M分級品 |
| | | アルミナ粉 | 昭和電工 (株) 製A-12C分級品 |
| | | コークス粉 | 試作品 |

【0048】多孔質体種A～Iは、すべてJIS-K 6301に基づき、上島製作所製C形硬度形(HD-1 02N)による硬度が99である。上記多孔質体において、必要なものは、粉砕や、ふるいによる分級を行い、*

* 所望する粒径に再調整した。

【0049】

【表2】

| | | 多孔質体に吸着させるジエン系ゴム又はジエン系ゴム配合ゴム組成物の種類 (吸着ゴム) | | | | | | | |
|----------------------|------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | ア | イ | ウ | エ | オ | カ | キ | ク |
| 第1 練り 工程 *1 | NR | 100 | - | 100 | - | 100 | - | - | - |
| | SBR1500 | - | 100 | - | 100 | - | - | - | - |
| | SPB*3 | - | - | - | - | - | 100 | 100 | - |
| | RFL | - | - | - | - | - | - | - | RFL |
| | カーボンブラック N220 | - | 50 | 50 | 50 | 50 | - | 50 | - |
| | シランカップリング 剤*4 | - | - | - | - | 5.0 | - | - | - |
| 第2 練り 工程 *2 | 加硫促進剤DM*5 | - | - | 0.2 | 0.2 | 0.2 | - | 0.5 | - |
| | 硫黄 | - | - | - | 1.0 | 1.0 | - | 1.0 | - |

*1 混練条件: 70rpm, 70℃から開始し160℃まで約3分間

*2 混練条件: 70rpm, 70℃から開始し110℃まで約1.5分間

*3 日本合成ゴム (株) 製シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンRB840

※

*4 ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-テトラスルフィド

*5 ジベンゾチアジルスルフィド

【0050】

【表3】

13

14

| | | | 比較例 1 | 実施例 1 | 比較例 2 | 実施例 2 | 比較例 3 | 実施例 3 |
|---------------|---------------------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 配合内容 (重量部) | ゴム成分 | NR | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| | | BR | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | カーボンブラック N220 | | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | ステアリン酸 | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | ZnO | | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | 老化防止剤*5 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 加硫促進 剤 | DM | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | | CZ*6 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 硫黄 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | DPT*7/尿素*8 | | — | — | — | — | — | — |
| 多孔質体 | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| 多孔質体 | 種類 | | A | A | B | B | C | C |
| | 平均径 (μm) | | 5 | 5 | 50 | 50 | 3000 | 3000 |
| | 平均孔径 (Å) | | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | BET 値 (m ² /g) | | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 |
| | 吸着 ゴム | 種類 | — | ウ | — | ウ | — | ウ |
| | | 多孔質体重 量に対重量% | — | 30 | — | 30 | — | 30 |
| 発泡率 Vs (%) | | | — | — | — | — | — | — |
| 氷上制動性能 (指数) | | | 100 | 106 | 100 | 122 | 100 | 115 |
| 耐摩耗性能 (指数) | | | 100 | 101 | 100 | 101 | 100 | 100 |

【0051】

* * 【表4】

15

16

| | | | 比較例 4 | 実施例 4 | 比較例 5 | 実施例 5 | 比較例 6 | 実施例 6 |
|----------------------|---------------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 配合内容 (重量部) | ゴム成分 | NR | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| | | BR | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | カーボンブラック N220 | | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | ステアリン酸 | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | ZnO | | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | 老化防止剤*6 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 加硫促進 剤 | DM | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | | CZ*7 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 硫黄 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | DPT*8／尿素*9 | | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 |
| 多孔質体 | | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | |
| 多孔質体 軟着 ゴム | 種類 | | D | D | E | E | F | F |
| | 平均径 (μm) | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | 平均孔径 (Å) | | 40 | 40 | 300 | 300 | 2000 | 2000 |
| | BET 値 (m ² /g) | | 650 | 650 | 160 | 160 | 10 | 10 |
| | 種類 | — | エ | — | エ | — | エ | |
| | | 多孔質体重量 量に対重量% | | — | 10 | — | 10 | — |
| 発泡率 Vs (%) | | | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 氷上制動性能 (指数) | | | 100 | 105 | 100 | 118 | 100 | 109 |
| 耐摩耗性能 (指数) | | | 100 | 101 | 100 | 101 | 100 | 100 |

【0052】

* * 【表5】

17

18

| | | | 比較例 7 | 実施例 7 | 比較例 8 | 実施例 8 | 比較例 9 | 比較例 10 |
|-----------------|---------------------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| 配合内容 (重量部) | ゴム成分 | NR | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| | | BR | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 |
| | カーボンブラック N220 | | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | ステアリン酸 | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | ZnO | | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | 老化防止剤*6 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 加硫促進 剤 | DM | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | | CZ*7 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 硫黄 | | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| | DPT*8/尿素*9 | | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 5.3 |
| 多孔質体 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | |
| 多孔質体 試料 A | 種類 | | G | G | I | I | H | H |
| | 平均径 (μm) | | 80 | 80 | 1000 | 1000 | 80 | 80 |
| | 平均孔径 | | 60 Å | 60 Å | 50 μm | 50 μm | — | — |
| | BET 値 (m ² /g) | | 190 | 190 | — | — | 0.6 | 0.6 |
| | 軟着 ゴム | 種類 | — | ウ | — | ウ | — | ウ |
| | | 多孔質体重 量に対重量% | — | 10 | — | 10 | — | 10 |
| 発泡率 Vs (%) | | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 氷上制動性能 (指数) | | | 100 | 120 | 100 | 107 | 100 | 101 |
| 耐摩耗性能 (指数) | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 101 |

【0053】

* * 【表6】

| | | | 比較 例 2 | 実施 例 9 | 実施 例 10 | 実施 例 11 | 比較 例 11 | 実施 例 12 | 実施 例 13 | 比較 例 12 |
|------------------------------|--------------------------|-----------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 配合内容 (重量部) | ゴム成分 | NR | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| | | BR | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | カーボンブラック N220 | | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | ステアリン酸 | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | ZnO | | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | 老化防止剤*6 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 加硫促進 剤 | DM | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | | CZ*7 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 硫黄 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | DPT*8/尿素*9 | | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 多孔質体 | | 10 | 10 | 10 | 10 | 2 | 3 | 30 | 35 | |
| 多孔質体 数 若 ゴ ム | 種類 | | B | B | B | B | B | B | B | B |
| | 平均径 (μm) | | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | 平均孔径 (Å) | | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | BET値 (m ² /g) | | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 |
| | 種 類 | 種類 | — | ア | イ | エ | ウ | ウ | ウ | ウ |
| | | 多孔質体重 量に対重量% | — | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 発泡率 Vs (%) | | | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 氷上制動性能 (指数) | | | 100 | 112 | 118 | 125 | 103 | 108 | 110 | 108 |
| 耐摩耗性能 (指数) | | | 100 | 101 | 101 | 100 | 101 | 101 | 100 | 97 |

【0054】

【表7】

21

| | | | 実施 例 14 | 実施 例 15 | 実施 例 16 | 実施 例 17 |
|----------------------|--------------------------|------|------------|------------|------------|------------|
| 配合内容 (重量部) | ゴム成分 | NR | 70 | 70 | 70 | 70 |
| | | BR | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | カーボンブラック N220 | | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | ステアリン酸 | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | ZnO | | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | 老化防止剤*6 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 加硫促進 剤 | DM | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | | CZ*7 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 硫黄 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | DPT*8／尿素*9 | | — | — | — | — |
| 多孔質体 | | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| 多孔質体 吸着 ゴム | 種類 | | B | B | B | B |
| | 平均径（μm） | | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | 平均孔径（Å） | | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | BET 値（m ² ／g） | | 450 | 450 | 450 | 450 |
| | 種類 | | カ | キ | ク | オ |
| | 多孔質体重 量に対重量% | | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 発泡率 Vs（%） | | | — | — | — | — |
| 氷上制動性能（指数） | | | 120 | 126 | 126 | 120 |
| 耐摩耗性能（指数） | | | 100 | 100 | 100 | 100 |

22

【0055】*6：大内新興化学（株）製 ノクラック
6C

*7：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジール-スル
フェンアミド（加硫促進剤）

*8：ジニトロソペンタメチレンテトラミン

*9：DPT：尿素＝1：1（重量比）

【0056】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のゴム組成物においては、特定の多孔質体表面に、予めジエン系ゴムまたはジエン系ゴム組成物を吸着させた複合体が配合されたことにより、単に多孔質体を複合体化せずにゴム組成物に配合させた場合に比し、氷上制動性能が格段に向上する。また、特定の多孔質体を配合した本発明のゴム組成物を空気入りタイヤのトレッドゴムとして使用すると、多孔質体とゴムマトリクスとの間に物理的な結合力を得て、氷上制動性能および耐摩耗性が向上し、クラックの発生を抑制することができるという効果を得ることができる。さらに、表面に特定の化学基を有する多孔質体を使用した場合、および特定のカップリング剤を配合した場合には、上記物理的な結合力のみならず、両者を化学的に接着することができるため、上記特性は一層向上する。さらにまた、ゴムを発泡性とすることにより、独立気泡の凹凸による除水効果をプラスすることができ、より効果的となる。